

Od wielu lat zdajemy sobie sprawę jak ogromny wpływ wywiera bardzo wysokie ciśnienie na właściwości substancji. Ciśnienia wewnątrz Ziemi dokonują zdumiewających przemian minerałów, których mechanizmy i skala w ogromnej części pozostają tajemnicą do dzisiaj. Jednym z produktów wysokociśnieniowych przekształceń jest diament, pozostający najtwardszym znanym materiałem o nieocenionym znaczeniu technologicznym. Zastosowanie wysokociśnieniowej syntezy do produkcji sztucznych diamentów przyniosło miliardowe zyski. Czy można ten sukces powtórzyć? Okazuje się że nadal stosunkowo niewiele wiemy na temat fizyki i chemii wysokich ciśnień. Jednak ostatnie dziesięciolecie zaowocowało ogromnym postępem w badaniach wysokociśnieniowych. Dzięki zastosowaniu komór z diamentowymi kowadełkami możemy obecnie badać coraz dokładniej coraz bardziej subtelne efekty związane z przekształceniami materiałów w wysokim ciśnieniu.

Jednym z najbardziej fascynujących zagadnień jest wpływ wysokiego ciśnienia na materiały porowate. W przyrodzie istnieje wiele takich materiałów. Powszechnie dobrze znane są zeolity, czyli krzemianowe minerały porowate, znajdujące wiele zastosowań technologicznych. W ich strukturze znajdują się duże luki, tzw. pory, których wnętrze można wypełnić gazami, cieczami i innymi substancjami. Można tworzyć również metaloorganiczne materiały porowate, tzw. kompleksy organiczno-nieorganiczne (ang. metal-organic frameworks, w skrócie MOF), o właściwościach adsorpcyjnych podobnych do zeolitów.

Wstępne badania MOFów w wysokich ciśnieniach wykazały, że posiadają one niezwykle właściwości fizyczne i chemiczne. Ścisłość kryształów MOFów silnie zależy od konstrukcji sieci połączeń w ich strukturze kationów metalu połączonych koordynacyjnie ligandami organicznymi. Większość kryształów oddziałuje z otoczeniem powierzchnią swoich ścian i naturalną reakcją na wzrost ciśnienia jest zmniejszenie objętości. Natomiast MOFy oddziałują z otoczeniem dodatkowo powierzchnią swoich luk – powierzchnia ta jest ogromna i na jeden gram związku może rozmiarami dorównywać boisku piłkarskiemu. W konsekwencji, przy wzroście ciśnienia substancje z otoczenia mogą wnikać do wnętrza kryształu zmieniając jego objętość. Co więcej, powierzchnia luk silniej oddziałując z jednym typem cząstek chemicznych niż z innymi cząsteczkami może selektywnie adsorbować jeden związek z otoczenia. Umożliwia to wielorakie zastosowania, od oczyszczania powietrza z gazów cieplarnianych (dwutlenek węgla, metan) i trujących (czad, siarkowodór), i do magazynowania gazów energetycznych (wodór, tlen, metan). Z tymi właściwościami związane są nadzieje przedsiębiorstw zamierzających wprowadzić nowe technologie oczyszczania spalin oraz przemysłu samochodowego, opracowującego nowe silniki oparte na spalaniu wodoru i metanu. Selektywne właściwości wiążące powierzchni luk dotyczy również izolacji związków chiralnych, o znaczeniu farmakologicznym i zastosowań MOFów do dozowania leków.

Ostatnie lata badań pokazały, że wysokie ciśnienia w sposób istotny zmieniają właściwości związków porowatych i ujawniają ich nowe zalety. Okazuje się, że oprócz oddziaływań z powierzchnią porów istotne znaczenie na zachowanie się kryształów w wysokim ciśnieniu ma struktura sieci zbudowanych z centrów metalicznych i ich łączników, a także ich odpowiedź na bodźce zewnętrzne, na przykład zakres giętkości łączników czy zakres ich wychyleń kątowych z pozycji równowagi. Splot tych i innych czynników prowadzi do niezwyklej odkształceń MOFów przy wzroście ciśnienia. Na przykład, można obserwować rzadko występujące wydłużanie się kryształu w jednym kierunku, zwane ujemną ściśłością liniową, oraz niezwykle rzadki wzrost powierzchni wzdłuż jednej powierzchni kryształu, czyli ujemna ściśłość powierzchniowa. MOFy posiadają też właściwości ferroelektryczne i magnetyczne, niezwykle pożądane do konstrukcji sensorów, przetworników i układów absorbujących drgania i niwelujące uderzenia. Jednak podstawowym zadaniem pozostaje poznanie roli ciśnienia w produkcji i wykorzystaniu tego typu materiałów.

Celem projektu będzie zsyntezowanie monokryształów MOFów i poznanie ich właściwości w bardzo wysokich ciśnieniach. Projekt realizowany będzie w formie wydzielonych zadań, obejmujących (1) syntezę MOFów; (2) dyfraktometryczne badania strukturalne w wysokim ciśnieniu mające na celu wyznaczenie położenia cząsteczek adsorbowanych w lukach; (3) analizę typów oddziaływań odpowiedzialnych za adsorpcję cząsteczek gości; i (4) dostosowanie konstrukcji aparatury wysokociśnieniowej do szczególnych wymogów tego typu badań. Wyniki zostaną opublikowane w formie artykułów w renomowanych czasopismach i w patentach.